



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **04107559 A**

(43) Date of publication of application: 09 . 04 . 92

(51) Int. Cl. **G03F 7/031**
G03F 7/027
G03F 7/027
G03F 7/029

(21) Application number: **02228800**

(22) Date of filing: 29 . 08 . 90

(71) Applicant: **KAO CORP**

(72) Inventor: **II ATSUHIKO**
MINAMI TAKAHIDE
NAKAMURA KOICHI

(54) **PHOTOSENSITIVE COMPOSITION AND CURED
 IMAGE FORMING METHOD USING THIS
 COMPOSITION**

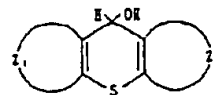
even by the subsequent irradiation with UV rays.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

(57) Abstract:

PURPOSE: To form latent images with a high sensitivity to visible light and to form the photoset images by full-surface irradiation with UV light in succession thereto by incorporating thioxantols, photosensitive resin and photoradical generator which are respectively specific.

CONSTITUTION: This compsn. contains the thioxantols which are expressed by formula I, the photosensitive resin having a photodimerizable group and the photoradical generator having the sensitivity with the visible light region. In the formula I, Z_1 and Z_2 may be the same or different and denote a benzo ring or naphtho ring which may have a substituent. The thioxantols are the corresponding thioxantols oxidized by the effect of the photoradical generator component by irradiation with visible light and play the role of a polymn. initiator for a curing reaction or a sensitizer. The latent images are formed in this way with the high sensitivity to the visible light. The excellent photoset images are formed without curing the parts except the latent images at all



[1]

集合をクリックすると一覧を10件単位で表示します。

DN : JP A2 4107559 (1992/04/09)

FAMILY MEMBERS

CC	PUBDAT	KD	DOC.NO.	CC	PR. DAT	YY	PR. NO.
JP	1992/04/09	A2	4107559	JP	1990/08/29	90	228800

S1	IP	1
S2	P	1
S3	U	0

⑤ Int. Cl.

G 03 F

7/031

7/027

7/029

識別記号

5 0 4

5 1 1

庁内整理番号

9019-2H

9019-2H

9019-2H

9019-2H

⑬ 公開 平成4年(1992)4月9日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全13頁)

⑭ 発明の名称 感光性組成物及びそれを用いた硬化像の形成方法

⑯ 特 願 平2-228800

⑰ 出 願 平2(1990)8月29日

⑱ 発 明 者 井 伊 篤 彦 和歌山県和歌山市西浜1450
 ⑲ 発 明 者 南 孝 英 和歌山県和歌山市西浜1450
 ⑳ 発 明 者 中 村 浩 一 和歌山県和歌山市園部1030-15
 ㉑ 出 願 人 花 王 株 式 会 社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
 ㉒ 代 理 人 弁 理 士 青 山 葆 外 2 名

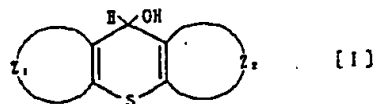
明 細 書

1. 発明の名称

感光性組成物及びそれを用いた硬化像の形成方法

2. 特許請求の範囲

(1)(A)一般式、



〔式中、Z₁とZ₂は同一でも異なってもよく、置換基を有してもよいベンゾ環又はナフト環を表す。〕

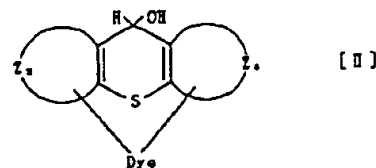
で表されるチオキサントール類、

(B)光2量化が可能な基を有する感光性樹脂、

及び

(C)可視光領域に感度を有する光ラジカル発生剤を含有する感光性組成物。

(2)(D)一般式、



〔式中、Dyeは、Z₁及び/又はZ₂に共有結合で結合し、それ自身の吸収波長の光を照射されたときに、光ラジカル発生剤に作用し、ラジカルを発生させる色素であり、Z₁及びZ₂は同一でも異なってもよく、Dye以外の置換基を有してもよいベンゾ環又はナフト環を表す。〕

で表されるチオキサントール類、

(B)光2量化が可能な基を有する感光性樹脂、及び

(E)光ラジカル発生剤

を含有する感光性組成物。

(3)組成物が更に(F)アミン類を含有する請求項(1)又は(2)記載の感光性組成物。

(4)請求項(1)、(2)又は(3)記載の感光性組成物からなる感光層に可視光を画像状に照射して

潜像を形成し、次いで紫外光で全面照射し、その後現像を行う事を特徴とする光硬化像の形成方法。

3. 発明の詳細な説明

〈産業上の利用分野〉

本発明は、印刷版材等に有用な感光性組成物に関する。特に本発明は、高感度を有する感光性組成物に関する。

〈従来の技術〉

従来、感光性樹脂組成物の露光は紫外光で行われるのが主流であったが、近年レーザー光によるデジタル記録技術の進歩に伴い、レーザー光を含む可視光による露光方法が広く検討されている。例えば、アルゴンレーザー等の500nm近傍の可視光を利用して、感光性樹脂膜に画像を形成する試みがなされている。可視光で露光する場合には、紫外光で露光する場合に比べて、露光時のエネルギーが相対的に低下するために、より高感度な感光性樹脂の開発が望まれている。

従来、可視光露光により高感度で光硬化像を得る方法として、主に重合型感光性樹脂を用いる方

イメージング・サイエンス[J. Imag. Sci.], 30, 5, 215, 1986)、及び同様の2段階露光による光重合像の形成方法(特公昭57-12136号公報)等が提案されている。

しかしながら、このような方法に用いている化合物群では分光感度に重なりがあるために、可視光露光により潜像を形成した部分以外のところも、2段階目の紫外光で硬化してしまう。或は可視光増感剤と開始剤と変色成分が互いに独立しているために、潜像を形成する感度が低い等の欠点があり、実用的な方法は、未だ存在しないのが現状である。

また、光2量化型感光性樹脂を用いた方法では、例えばマクロモレキュラー・ヘミー[Makrosol. Chem.], 188, 2973, 1987に見られるように可視光増感剤との組合せによって可視光露光である程度の高感度は達成しているもののまだ実用には不十分である。

〈発明が解決しようとする課題〉

本発明は、可視光に対し高感度で潜像を形成し、

法と光2量化型感光性樹脂を用いた方法が検討されている。

重合型感光性樹脂を用いた方法では、露光する光のエネルギーにより直接重合を開始する光重合開始剤系が用いられてきた。例えば特開昭60-221403号におけるN-フェニルグリニンとチオキサントン系色素との組合せからなる光重合開始剤組成物、特開昭59-45303号や特開昭62-81403号における有機過酸化物と色素との組合せからなる光重合開始剤組成物、特開平2-69号や特開平2-85858号におけるヘキサアリアルビミダゾール化合物と色素との組合せからなる光重合開始剤組成物等がある。しかしながら、これらの方法では、光重合開始剤系の感度がすなわち感光性樹脂全体の感度になるために、原理的に感度に限界が生じる。

このような問題を解決する方法としては、可視光による画像露光により先ず潜像を形成し、続く処理工程で紫外光を全面照射して、前露光部分のみ硬化させ、現像する方法(ジャーナル・オブ・

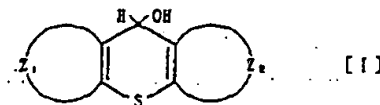
続く紫外光照射でも潜像以外の部分は全く硬化させないで、優れた光硬化像を形成できる感光性組成物、及びその光硬化像形成法を提供することを、目的とする。

〈課題を解決するための手段〉

本発明者等は上記目的を達成するため、鋭意検討の結果、光2量化型の感光性樹脂を用い且つ、感光性組成物中にチオキサントール類を配合すれば高感度が達成できることを見だし、本発明を成すに至った。

即ち本発明は、

(A)一般式、



〔式中、Z₁とZ₂は同一でも異なってもよく、置換基を有してもよいベンゾ環又はナフト環を表す。〕

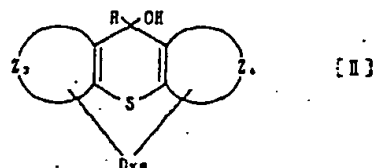
で表されるチオキサントール類、

(B)光2量化が可能な基を有する感光性樹脂、
及び

(C)可視光領域に感度を有する光ラジカル発生剤を含有する感光性組成物及びその光硬化像の形成方法を提供する。

また、本発明は

(D)一般式、



〔式中、Dyeは、Z₁及び/又はZ₂に共有結合で結合している、それ自身の吸収波長の光を照射されたときに、光ラジカル発生剤に作用し、ラジカルを発生させる色素であり、Z₁及びZ₂は同一でも異なってもよく、Dye以外の置換基を有してもよいベンゾ環又はナフト環を表す。〕
で表されるチオキサントール類、

(B)光2量化が可能な基を有する感光性樹脂、

キル基、アリール基、アラルキル基、アルカリール基、アルケニル基、アリサイクリック基、水酸基、メルカプト基、エーテル基、チオエーテル基、ポリエーテル基、アミノ基、モノ及びジ置換アミノ基、カルボン酸基及びその塩、エステル基、カルボン酸無水物基、カルボン酸ハライド基、アミド基、イミド基、スルホン酸基及びその塩、スルホン酸ニステル基、スルホン酸ハライド基、スルホン酸アミド基、スルフィニル基、スルフォニル基、ケトン基、アルデヒド基、アシル基、シアノ基、ニトロ基、アシルアミノ基、ハロゲン基、フッ化アルキル基、及びこれらの誘導体から選ばれる基、又はそれらの2個以上の基が結合している環状構造であってもよい。

そのようなチオキサントール類(A)の具体例としては、チオキサンテン-9-オール、1-エチルチオキサンテン-9-オール、2-ブチルチオキサンテン-9-オール、2-ペンチルチオキサンテン-9-オール、2-ヘキシルチオキサンテン-9-オール、2-オクチルチオキサンテン-

及び

(E)光ラジカル発生剤

を含有する感光性組成物及びその光硬化像の形成方法を提供する。

チオキサントール類(A)は、可視光照射により、光ラジカル発生剤成分(C)の作用で酸化され、またチオキサントール類(D)は、可視光の照射により、光ラジカル発生剤成分(E)の作用で酸化されて、それぞれ対応するチオキサントン類になり、これが紫外光による硬化反応の重合開始剤又は増感剤の役目を果たすものと考えられる。

チオキサントール類(A)としては、チオキサンテン-9-オール(以下、単に「チオキサントール」と略す。)誘導体、並びに(ジ)ベンゾチオキサントール誘導体等が挙げられる。

一般式〔I〕中、Z₁及びZ₂はチン環に縮合した置換基を有するベンゾ環又はナフト環であり、同一でも異なってもよい。芳香環上の置換基は同一でも異なってもよく、又その置換基の種類、数ともに特に限定されていないが、例えば、アル

9-オール、2-ドデシルチオキサンテン-9-オール、2-ベンキデシルチオキサンテン-9-オール、2-オクタデシルチオキサンテン-9-オール、2-テトラコシルチオキサンテン-9-オール、2-イ-ブチルチオキサンテン-9-オール、2-シクロペンチルチオキサンテン-9-オール、2-シクロヘキシルチオキサンテン-9-オール、2-(2-ブテニル)チオキサンテン-9-オール、2-フェニルチオキサンテン-9-オール、2-ベンジルチオキサンテン-9-オール、3-イ-プロピルチオキサンテン-9-オール、4-メチルチオキサンテン-9-オール、1,2-ジメチルチオキサンテン-9-オール、1,3-ジ-イ-プロピルチオキサンテン-9-オール、1,4-エチルチオキサンテン-9-オール、2,3-ジメチルチオキサンテン-9-オール、2,4-ジ-イ-ペンチルチオキサンテン-9-オール、2-イ-ブチル-4-メチルチオキサンテン-9-オール、1,6-ジ-イ-プロピルチオキサンテン-9-オール、1,8-ジメチルチオキ

サンテン-9-オール、2,5-ジメチルチオキサンテン-9-オール、2,7-ジブチルチオキサンテン-9-オール、3,5-ジエチルチオキサンテン-9-オール、4,5-ジエチルチオキサンテン-9-オール、3-プロピル-6-イ-プロピルチオキサンテン-9-オール、1,3,7-トリメチルチオキサンテン-9-オール、1,3,5,7-テトラメチルチオキサンテン-9-オール、7,8,9,10-テトラヒドロ-12H-ベンゾ[b]チオキサンテン-12-オール、12H-ベンゾ[a]チオキサンテン-12-オール、12H-ベンゾ[b]チオキサンテン-12-オール、7H-ベンゾ[c]チオキサンテン-7-オール、1,9-ジヒドロキシチオキサンテン、7-メルカプト-9-ヒドロキシチオキサンテン-2-カルボン酸、3-プロボキシチオキサンテン-9-オール、3-(メチルチオ)チオキサンテン-9-オール、2-[(トリフルオロメチル)チオ]チオキサンテン-9-オール、1-(メトキシメトキシ)チオキサンテン-9-オール、2-[2-[(9-

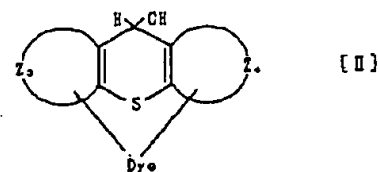
スルホン酸、9-ヒドロキシチオキサンテン-2-スルホン酸メチル、9-ヒドロキシチオキサンテン-2-スルホン酸クロリド、7-アミノスルフェニル-9-ヒドロキシチオキサンテン-2-カルボン酸、N,N-ジメチル-9-ヒドロキシチオキサンテン-2-スルフォナミド、3-ブチルスルフィニルチオキサンテン-9-オール、1-(9-ヒドロキシチオキサンテン-2-イル)プロパン-1-オン、9-ヒドロキシチオキサンテン-3-カルボキサルデヒド、アクリル酸9-ヒドロキシチオキサンテン-2-イル、9-ヒドロキシチオキサンテン-4-カルボニトリル、2-ニトロチオキサンテン-9-オール、N-(7-ヒドロキシ-7H-ベンゾ[c]チオキサンテン-5-イル)アセトアミド、2-クロロ-3-フルオロチオキサンテン-9-オール、3-プロモチオキサンテン-9-オール、1-ヨードチオキサンテン-9-オール、1-(6-フルオロ-9-ヒドロキシチオキサンテン-2-イル)-2,2,2-トリフロロエタン-1-オン等が挙げられ、

-ヒドロキシチオキサンテン-2-イル]エトキシ]エタンスルホン酸、6-アミノ-7H-ベンゾ[c]チオキサンテン-7-オール、11-アミノ-6-メチル-12H-ベンゾ[b]チオキサンテン-12-オール、1-フェニルアミノ-4-ニトロチオキサンテン-9-オール、2-(ジメチルアミノ)チオキサンテン-9-オール、3-エトキシ-9-ヒドロキシチオキサンテン-4-カルボン酸エチル、9-ヒドロキシチオキサンテン-1-カルボン酸ビニル、9-ヒドロキシチオキサンテン-1-カルボン酸デシル、9-ヒドロキシチオキサンテン-1-カルボン酸オクタデシル、9-ヒドロキシチオキサンテン-2,3,6,7-テトラカルボン酸二無水物、9-ヒドロキシチオキサンテン-4-カルボン酸クロリド、N,N-ジメチル-9-ヒドロキシチオキサンテン-1-カルボキサミド、7-エチル-9-ヒドロキシチオキサンテン-3-カルボキサミド、9-ヒドロキシチオキサンテン-3,4-カルボキシミド、9-ヒドロキシチオキサンテン-2,7-ジ

これらを1種もしくは2種以上混合して使用できる。ただし、本発明に用いるチオキサントールの誘導体は上記の例に限定されるものではない。

チオキサントール類(D)としては、チオキサンテン-9-オール誘導体、並びに(ジ)ベンゾチオキサントール誘導体等が挙げられる。

そのようなものとしては、一般式



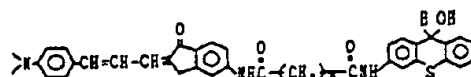
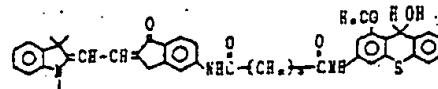
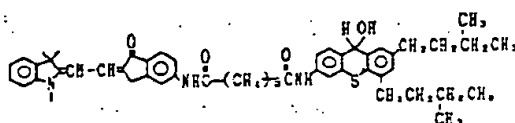
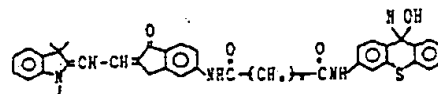
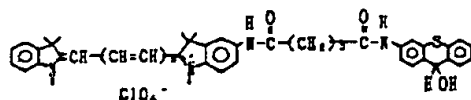
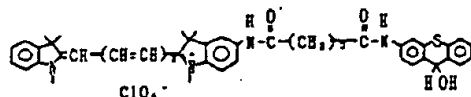
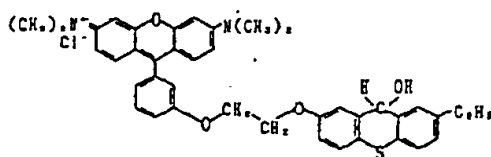
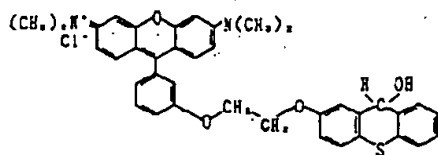
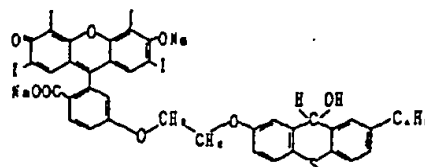
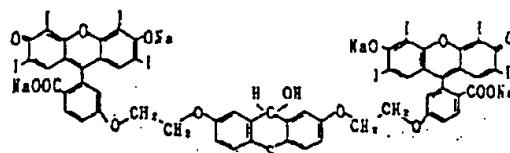
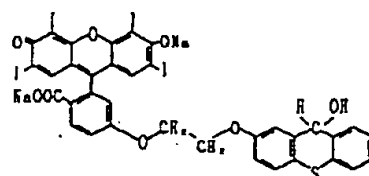
[式中、Dyeは、Z₁及び/又はZ₂に共有結合で結合している、それ自身の吸収波長の光を照射されたときに、光重合開始剤に作用し、ラジカルを発生させる色素であり、Z₁及びZ₂は同一でも異なってもよく、Dye以外の置換基を有してもよいベンゾ環又はナフト環を表す。]

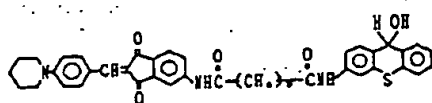
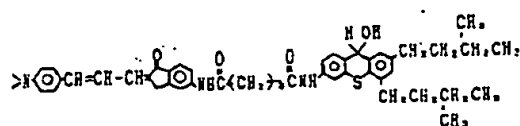
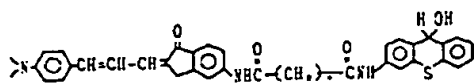
で表される化合物が挙げられる。上記一般式[II]中、Z₁及びZ₂はチイン環に縮環したベンゾ環又

はナフト環であり、同一でも異なってもよい。又これらは環上に少なくとも1つ以上の色素残基が置換されているが、該色素残基以外の置換基を有してもよい。これら芳香環上の色素残基以外の置換基は同一でも異なってもよく、又その置換基の種類、数ともに特に限定されないが、例えばアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルカリール基、アルケニル基、及びこれらの誘導体から選ばれる基、又はそれらの2個以上の基が結合している環状構造であってもよい。置換する色素は、具体的には4-ヒドロキシ-2-(6-ヒドロキシ-2,4,5,7-テトラヨード-3-オキソ-3H-キサンテン-9-イル)安息香酸ジナトリウム塩、9-(2-ヒドロキシフェニル)-3,6-ビス(ジエチルアミノ)キサンテンチリウムクロリド等のキサンテン系色素、5-アミノ-1,3,3,1',3',3'-ヘキサメチル-2,2'-インドジカルボキシアニンパーオキシド等のシアニン系色素、5-アミノ-2-(4'-ジメチルアミノシナミリデン)-1-インダノン等のジアリール

ケトン系色素等が挙げられる。

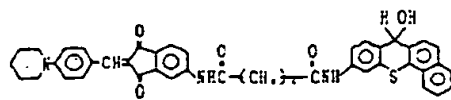
そのようなナオキサントール類(D)のいくつかの例を以下に記す。





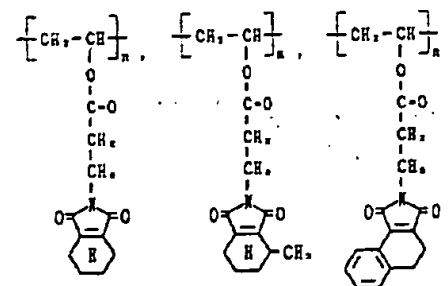
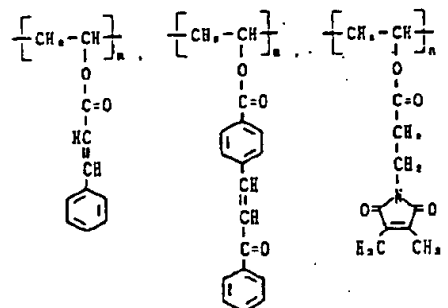
し、これを還元すればよい。チオキサントン-9-オン誘導体中に、他に還元され得る官能基を有するときには、収率及び選択性を向上させるために、適宜それらの官能基を保護することも可能である。

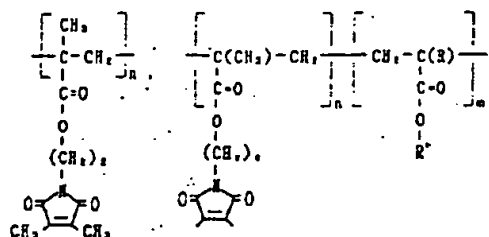
本発明の2光量化が可能な基を有する感光性樹脂(B)は、例えばシンナモイル基、シンナミリデン基、カルコン残基、イソクマリン残基、2,5-ジメトキシスチルベン残基、スチリルピリジニウム残基、チミン残基、マレイミド残基、アントラセン残基、2-ピロン残基等の光2量化能を有する官能基を主眼もしくは側鎖中に含むオリゴマー、ポリマー等が挙げられる。その具体的な例を以下に示す。



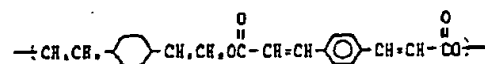
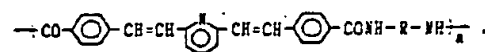
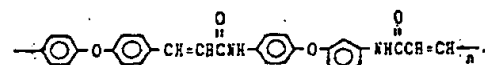
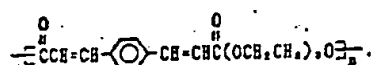
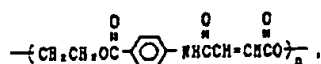
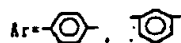
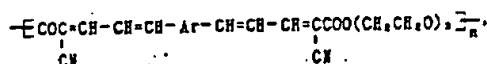
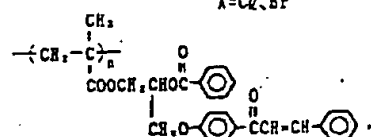
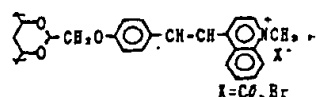
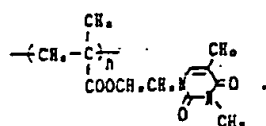
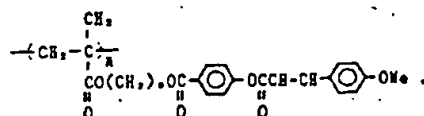
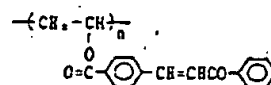
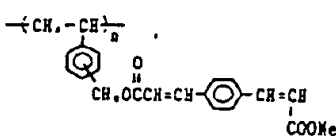
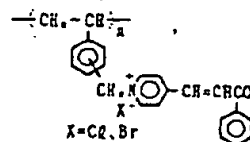
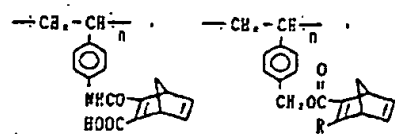
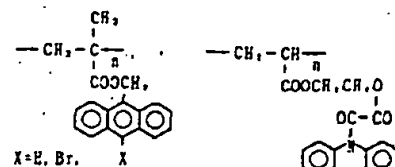
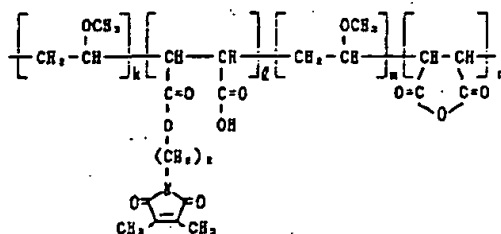
これらを1種もしくは2種以上混合して使用できる。ただし、本発明に用いるチオキサントールの誘導体は上記の例に限定されるものではない。

尚、一般式(I)および(II)で表されるチオキサントール類(A)および(D)は、例えば「ジャーナル・オブ・オーガニック・ケミストリー(J. Org. Chem.) 32, 2465(1967)」に示されているように、対応するチオキサントン-9-オン誘導体を還元することにより合成できる。また、チオキサントール類(D)については、前述の色素分子内に存在する官能基(例えば水酸基、アミノ基)と、前駆体であるチオキサントン類上の官能基(例えば、1,5-ジオキソ-5-クロロベンチルアミノ基、1-クロロエトキシ基)との縮合反応により、チオキサントン骨格に色素残基を導入





- a) R=CH₃ R'=OH
b) R=CH₃ R'=CH₃
c) R=H R'=C₆H₅



ただし、これらの例は本発明に用いることのできる光2量化が可能な基を有する感光性樹脂を限定するものではない。

可視光に感度を有する光ラジカル発生剤(C)は、例えばラジカル開始剤もしくは2種以上の化合物からなるラジカル開始剤系であり、総説「ジャーナル・オブ・フォトポリマー・サイエンス・アンド・テクノロジー(J. Photopolym. Sci. Technol.), Vol. 2, NO. 2, 279, 1989」等に記載されている化合物を好適に用いることが出来る。例えば、1,3-ジ(1-ブチルジオキシカルボニル)ベンゼン、3,3',4,4'-テトラキス(1-ブチルジオキシカルボニル)ベンゾフェノン等の有機過酸化物と可視光域に吸収をもつ各種色素の組合せ

や、可視光域に吸収をもつケトクマリン系やキサントン及びチオキサントン系の三重項増感剤と後述のアミン類(F)の組合せを用いてもよい。ただし、これらの例は本発明に用いることの出来るラジカルを発生する開始剤(C)を限定するものではない。

ラジカルを発生する光ラジカル発生剤(E)は、2段階目の紫外光照射で直接ラジカルを発生することが少ない開始剤であれば何でもよい。例えば、総説「ジャーナル・オブ・フォトポリマー・サイエンス・アンド・テクノロジー」(J. Photopolym. Sci. Technol.), Vol. 2, NO. 2, 279, 1989等に記載されている化合物を好適に用いることが出来る。例えば、1,3-ジ(1-ブチルジオキシカルボニル)ベンゼン、3,3',4,4'-テトラキス(1-ブチルジオキシカルボニル)ベンゾフェノン等の有機過酸化物、ケトクマリン系やキサントン及びチオキサントン系の三重項増感剤と後述のアミン類(F)の組合せを用いてもよい。ただし、これらの例は本発明に用いることの出来るラジカ

必要に応じて、通常線状有機高分子からなるバインダー、光重合促進剤、熱重合禁止剤、可塑剤等の通常の添加剤を混合してもよい。バインダーに用いる線状有機高分子体としては、光2量化が可能な基を有する感光性樹脂(B)と相溶性を有している線状有機高分子体である限り、どの様なものを用いてもかまわない。具体的にはポリメタクリル酸エステル又はその部分加水分解物、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル又はその部分加水分解物、ポリビニルブチラール、ポリクロロブレン、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、ポリメタクリル酸又は側鎖にカルボキシル基を有するメタクリル酸共重合体等が挙げられるが、これらに限られるわけではない。

本発明の感光性組成物の組成に於いて、光2量化が可能な基を有する感光性樹脂(B)100重量部に対して、チオキサントール類(A)もしくは(D)の使用量は0.1~50部、好ましくは0.5

ルを発生する開始剤(E)を限定するものではない。

本発明の感光性組成物に於いては、特に紫外光照射におけるラジカル発生効率を高める等の目的のため、更にアミン類(F)を添加するのが好ましい。アミン類(F)としては、脂肪族及び/または芳香族アミン類が挙げられる。具体的には、トリブチルアミン、N,N-ジメチルアニリン、トリベンジルアミン、p-ジメチルアミノ安息香酸ニチル、p-ジメチルアミノ安息香酸プロキシニチル、p-ジメチルアミノ安息香酸アミル、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、p-ジメチルアミノ安息香酸、p-ジメチルアミノベンズアルデヒド、ミヘラケトン(Michler's Ketone)、4,4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、N-フェニルグリシン、p-クロール-N-フェニルグリシン、o-メチル-N-フェニルグリシン、p-メトキシ-N-フェニルグリシン等が挙げられる。ただし、本発明に用いる脂肪族または芳香族アミンは上記の例に限定されるものではない。

本発明の感光性組成物には前記各配合物に加え、

~15重量部、光ラジカル発生剤(C)もしくは(E)は0.1~10重量部、好ましくは0.5~5重量部の範囲内で用いられる。さらにアミン類(F)は、チオキサントール類1重量部に対して0.1~10重量部、特に0.5~5重量部の割合で使用することが好ましい。

本発明の感光性組成物の調製法は特に限定されないが、例えば上記各配合物を遮光容器にて混合攪拌することにより行われる。

上記のようにして得られた本発明の感光性組成物を用いて、光重合像を形成する。形成法としては、例えば本発明の感光性組成物を適当な基板上に塗布した塗布板を乾燥後、ネガフィルムを介して可視光を照射するか、若しくは可視光レーザーを透過して直接走査露光して潜像を作る。次いで紫外光で全面露光を行った後、現像して光重合像を得る。

上記基板としては特に限定されず、例えばアルミ板、銅板、ポリエチレン、ポリエステル等のプラスチックフィルム等であってよい。

塗装法も通常の方法でよく、例えばスピナー、成は種々のコーター類を用いることができる。塗膜の厚さは適宜選択されるが、例えば0.1~10 μ mである。

乾燥後可視光を照射する。可視光の波長は、使用する重合開始剤(C)の光吸収領域であればどのようなものでもよいが、密度が最も高い波長が好ましく、例えば400~850nmである。尚、鮮鋭な光重合像を得るために、適当なフィルターでカットしてもよい。光源としては水銀ランプ、キセノンランプ、ハロゲンランプ、レーザー光等通常の感光性樹脂硬化用光源が用いられる。照射条件(例えば、照射距離、照射時間、照射温度等)は特に限定されず、適宜選択してよい。又潜像を形成するためのネガフィルムも可視光を遮蔽するものであればよい。

上記可視光を照射した後、紫外光で全面照射する。紫外光の波長は適宜選択されるが、例えば200~400nmである。光源は上記のものを使用でき、又フィルターで単色光としてもよい。

〈発明の効果〉

以上のように、本発明の感光性組成物に於いては、可視光に対し高感度で潜像を形成し、続く紫外光全面照射により光硬化像を形成することができる。また、本発明の感光性組成物を用いて得られる光硬化像は、非常に鮮鋭なパターン画像を有する。

〈実施例〉

以下、本発明を実施例で更に詳しく説明する。尚、「部」は断わらない限り重量部を表す。

感光性組成物の調製と感度評価

(実施例1~30)

表-1に示す組成のチオキサントール類(A)もしくは(D)、光2量化型感光性樹脂(B)100部、アミン類(F)、光ラジカル発生剤、増感剤、更に1000部の塩化メチレンを遮光下混合攪拌し、感光性組成物を得た。

紫外光照射により、塗膜は可視光露光部のみが硬化する。即ちネガフィルムで覆われていた部分は未硬化であり、この部分を通常の現像法、例えば適当な溶剤で洗い流す等の方法で現像し、光硬化像を得る。適当な溶剤としては、例えばエタノール、メチルセロソルブ、塩化メチレン等が挙げられる。

〈作用〉

本発明の感光性組成物の硬化は、以下のような機構であるものと考えられる。即ち、最初の可視光照射により、光ラジカル開始剤(C)もしくは(E)の作用で組成物中のチオキサントール類は一部酸化されて相当するチオキサントン類になる。そして続く紫外光照射で、このチオキサントンが核となって、残りの未酸化のチオキサントール類(A)もしくは(D)が増殖的にチオキサントン類に変換される。生成したチオキサントンが感光性樹脂(B)の光2量化反応の増感剤の役目を果たし、感光性組成物の硬化を高度に進めるものと考えられる。

例	チオキサントール 類(A)又は(B)		アミン類 (F)		光ラジカル 発生剤		増感剤 ¹⁾		感光性 原(D)	相対 感度
	化合物 No. 2)	部	化合物 No. 3)	部	化合物 No. 4)	部	化合物 No. 5)	部		
1	1	6	50	6	54	8	67	6	33	1.52
2	2	8	42	8	54	8	67	6	37	1.62
3	3	6	44	8	54	8	69	5	33	1.74
4	4	3	49	8	55	11	63	8	34	1.59
5	5	10	46	3	54	8	65	7	31	1.82
6	6	6	43	5	55	8	59	8	39	1.56
7	7	6	53	6	54	8	58	8	33	1.55
8	8	1.5	52	12	54	10	60	5	35	1.83
9	9	6	40	6	55	8	64	6	32	1.65
10	10	5	45	7	54	8	66	2	33	1.63
11	11	6	47	8	55	8	57	0	36	1.70
12	12	8	41	5	55	8	67	6	33	1.54
13	13	10	51	3	54	12	69	3	33	1.88
14	14	7	48	5	54	2	58	6	37	1.71
15	15	6	-	-	55	8	67	8	37	3.09
16	16	6	-	-	55	8	67	8	33	2.87
17	17	2	41	10	54	9	69	6	34	1.95
18	18	8	42	8	54	3	61	6	38	1.80
19	19	4	48	6	54	8	67	5	38	1.72
20	20	6	44	6	55	8	62	7	35	1.57
21	21	5	47	8	55	8	67	6	33	1.61
22	22	3	-	-	54	8	68	6	39	3.23
23	23	7	51	4	54	8	89	12	36	1.58
24	24	8	40	6	54	8	-	-	33	1.21
25	25	6	-	-	55	8	-	-	33	1.85
26	26	8	43	6	54	7	-	-	31	1.12
27	27	12	50	5	55	4	-	-	32	1.09
28	28	10	45	5	54	8	-	-	33	1
29	29	8	46	8	54	8	-	-	33	1.35
30	30	10	49	6	54	10	-	-	34	1.27

1) 可視光領域に感度を有する増感剤

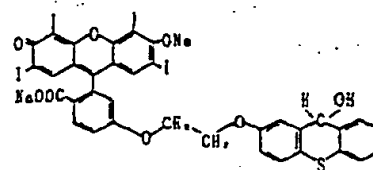
2) ~ 8): 化合物 No. 1 ~ 23 については、下欄の各化合物である。

化合物 No.	化合物
1	チオキサントレン-9-オール
2	1-ニチルチオキサントレン-9-オール
3	2-シクロヘキシルチオキサントレン-9-オール
4	2-フェニルチオキサントレン-9-オール
5	2-ベンジルチオキサントレン-9-オール
6	2,4-ジ-1-ベンチルチオキサントレン-9-オール
7	3-プロピル-6-1-プロピルチオキサントレン-9-オール
8	1,2-H-ベンゾ[b]チオキサントレン-1,2-オール
9	1,9-ジヒドロキシチオキサントレン
10	3-プロポキシチオキサントレン-9-オール
11	1-(メトキシメトキシ)チオキサントレン-9-オール
12	6-アミノ-7H-ベンゾ[c]チオキサントレン-7-オール
13	3-エトキシ-9-ヒドロキシチオキサントレン-4-カルボン酸エチル
14	9-ヒドロキシチオキサントレン-2,3:6,7-テトラカルボン酸二無水物
15	9-ヒドロキシチオキサントレン-4-カルボン酸クロリド

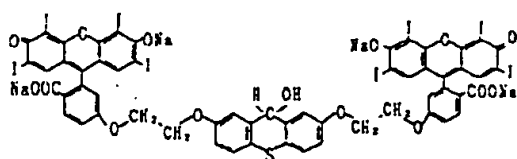
化合物 No.	化合物
16	N,N-ジメチル-9-ヒドロキシチオキサントレン-1-カルボキサミド
17	9-ヒドロキシチオキサントレン-2,7-ジスルホン酸
18	9-ヒドロキシチオキサントレン-2-スルホン酸メチル
19	1-(9-ヒドロキシチオキサントレン-2-イル)プロパン-1-オン
20	9-ヒドロキシチオキサントレン-3-カルボキサリデヒド
21	9-ヒドロキシチオキサントレン-4-カルボニトリル
22	2-ニトロチオキサントレン-9-オール
23	2-フロロフルオロチオキサントレン-9-オール

化合物 No. 24 ~ 39 については、下記の各構造の化合物である。

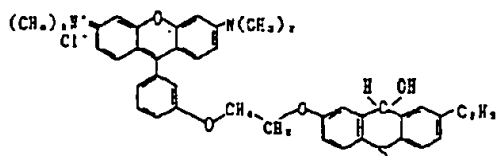
化合物 No. 24



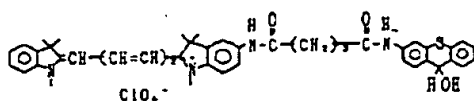
化合物 No. 25



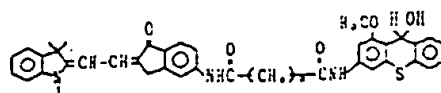
化合物 No. 26



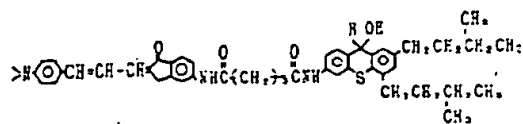
化合物 No. 27



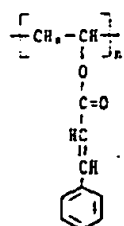
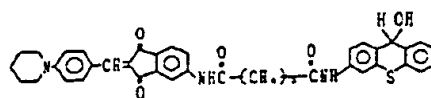
化合物 No. 28



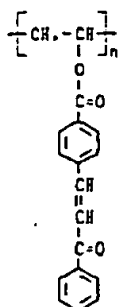
化合物 No. 29



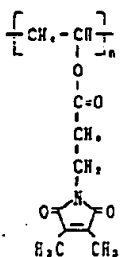
化合物 No. 30



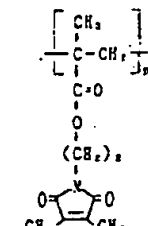
化合物 No. 31



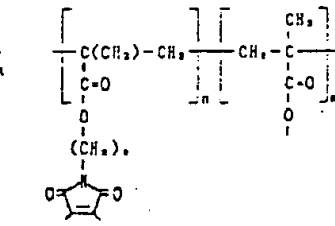
化合物 No. 32



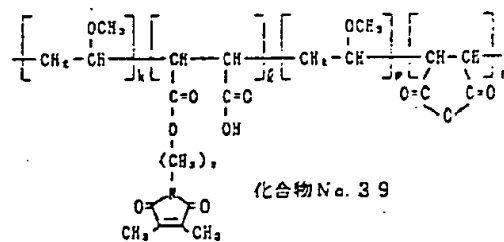
化合物 No. 33



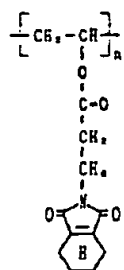
化合物 No. 37



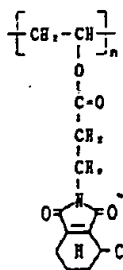
化合物 No. 38



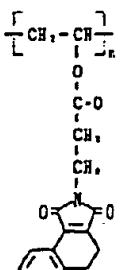
化合物 No. 39



化合物 No. 34



化合物 No. 35



化合物 No. 36

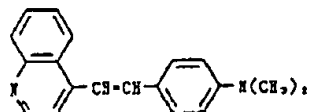
化合物No. 40～53については、下表の各化合物である。

化合物 No.	化合物
40	トリブチルアミン
41	N,N-ジメチルアニリン
42	トリベンジルアミン
43	p-ジメチルアミノベンゾイックアシッド エチルエステル
44	p-ジメチルアミノベンゾイックアシッド ブトキシエチルエステル
45	p-ジメチルアミノベンゾイックアシッド アミルエステル
46	p-ジメチルアミノベンゾイックアシッド
47	p-ジメチルアミノベンズアルデヒド
48	ミヘラーケトン
49	4,4'-ビスジエチルアミノベンゾフェ ン
50	N-フェニルグリシン
51	p-クロズル-N-フェニルグリシン
52	m-メチル-N-フェニルグリシン
53	p-メトキシ-N-フェニルグリシン

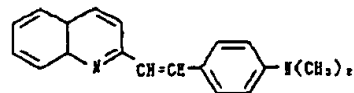
化合物No. 54～No. 69については、下記各構造の化合物である。

化合物	X	R ¹	R ²	R ³	Y
56	S	OC ₂ H ₅	H	H	BF ₄
57	S	OC ₂ H ₅	H	H	BF ₄
58	S	OC ₂ H ₅	OCH ₃	OCH ₃	BF ₄
59	S	H	OCH ₃	OCH ₃	BF ₄
60	S	N(CH ₃) ₂	H	H	ClO ₄
61	O	OC ₂ H ₅	H	H	SbF ₆

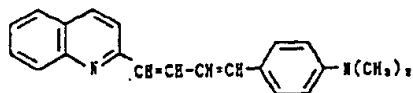
(化合物No. 62)



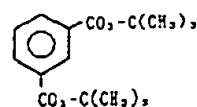
(化合物No. 63)



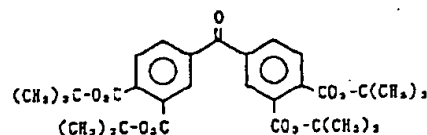
(化合物No. 64)



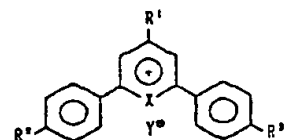
(化合物No. 54)



(化合物No. 55)

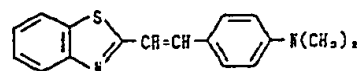


(化合物No. 56～No. 61)

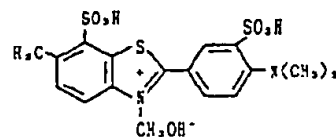


但し各化合物(No. 56～61)は、上記構造式中 R¹～R³及びXとYが下表のように対応するものである。

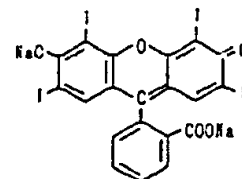
(化合物No. 65)



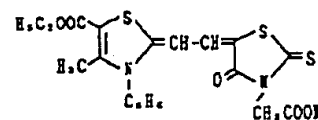
(化合物No. 66)



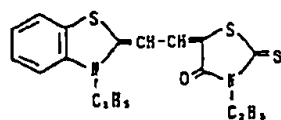
(化合物No. 67)



(化合物No. 68)



(化合物 No. 69)

レリーフ版の作製及び感光性組成物の感度測定

実施例1～30の各感光性組成物を陽極酸化したアルミ板上に乾燥膜厚が約1 μ mになるようにスピンナーを用いてそれぞれ塗布した。次いでこれらの乾燥膜に画像パターン(ネガフィルム)を通して可視光を照射し、次にネガフィルムを剥がして紫外光で全面露光した。尚、可視光及び紫外光は高圧水銀灯又はキセノンランプ(ウシオ電気(株)製)に可視光及び紫外光干渉フィルター(朝日分光(株)製)を用いてほぼ単色光にして使用した。その後エタノールにより未硬化部分を溶出してレリーフ版を得た。これをメチルブルー/エタノール溶液で染色することにより第一段階で露光した部分の硬化の有無を判定し、塗膜が光硬化するのに必要な、第一段階の可視光の最低照射エネルギーを測定して、その相対値により感度を表した。こ

れらの結果を表-1に示す。尚、照射エネルギーの測定は安藤電気(株)製光パワーメーターにて行い、相対感度を下式に従って求めた。

$$\text{相対感度} = \frac{(\text{各最低照射エネルギー})}{(\text{実施例28の最低照射エネルギー})}$$

特許出願人 花王株式会社

代理人 弁理士 青山 稔 (ほか2名)